

15/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02199788 **Image available**

MANUFACTURE OF CARBON FIBER SPINNING PITCH

PUB. NO.: 62-116688 [JP 62116688 A]

PUBLISHED: May 28, 1987 (19870528)

INVENTOR(s): KAGIZAKI MASAMI

FUKAO TAKAHISA

TAKAKURA HIDEO

APPLICANT(s): MITSUBISHI CHEM IND LTD [000596] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 60-258205 [JP 85258205]

FILED: November 18, 1985 (19851118)

INTL CLASS: [4] C10C-003/02; D01F-009/14

JAPIO CLASS: 14.6 (ORGANIC CHEMISTRY -- Liquid Fuel, Oils & Fats); 15.1 (FIBERS -- Yarns & Ropes)

JAPIO KEYWORD: R052 (FIBERS -- Carbon Fibers)

JOURNAL: Section: C, Section No. 455, Vol. 11, No. 332, Pg. 92, October 29, 1987 (19871029)

ABSTRACT

PURPOSE: To manufacture carbon fiber spinning pitch having an excellent spinnability and suited to produce a carbon fiber having a high mechanical strength and a high modulus of elasticity, by forcibly developing pitch as a liquid film under reduced pressure before the supply thereof to a spinning apparatus so as to effectively remove low-boiling gas components contained therein.

CONSTITUTION: An apparatus 1 for removing low-boiling gas component is kept at reduced pressure. The pitch in a molten state before the supply into a spinning apparatus is fed through a pitch introduction tube 2 to around the center of a rotating plate 3 under rotation. The pitch is developed on the plate 3 as a liquid film by action of centrifugal force, and scattered in a spray form from the periphery of the plate 3. The pitch sprayed then flows down the inside wall of the apparatus 1, and discharged out of the apparatus through a pitch outlet 4. At that time, the low-boiling gas components contained in the pitch are separated. The low-boiling gas components are removed through a low-boiling gas component outlet 5 by the use of a vacuum pump, etc. The pitch coming out of the pitch outlet 4 is fed to a spinning apparatus through a gear pump.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-116688

(43)Date of publication of application : 28.05.1987

(51)Int.Cl.

C10C 3/02
D01F 9/14

(21)Application number : 60-258205

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.11.1985

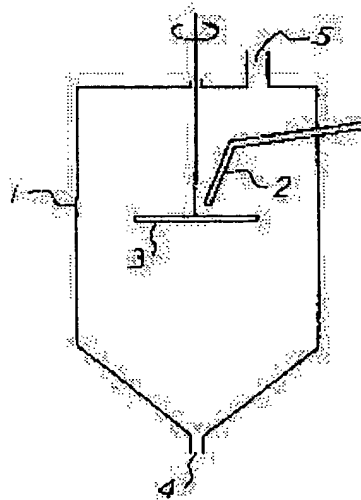
(72)Inventor : KAGIZAKI MASAMI
FUKAO TAKAHISA
TAKAKURA HIDEO

(54) MANUFACTURE OF CARBON FIBER SPINNING PITCH

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture carbon fiber spinning pitch having an excellent spinnability and suited to produce a carbon fiber having a high mechanical strength and a high modulus of elasticity, by forcibly developing pitch as a liq. film under reduced pressure before the supply thereof to a spinning apparatus so as to effectively remove low-boiling gas components contained therein.

CONSTITUTION: An apparatus 1 for removing low-boiling gas component is kept at reduced pressure. The pitch in a molten state before the supply into a spinning apparatus is fed through a pitch introduction tube 2 to around the center of a rotating plate 3 under rotation. The pitch is developed on the plate 3 as a liq. film by action of centrifugal force, and scattered in a spray form from the periphery of the plate 3. The pitch sprayed then flows down the inside wall of the apparatus 1, and discharged out of the apparatus through a pitch outlet 4. At that time, the low-boiling gas components contained in the pitch are separated. The low-boiling gas components are removed through a low-boiling gas component outlet 5 by the use of a vacuum pump, etc. The pitch coming out of the pitch outlet 4 is fed to a spinning apparatus through a gear pump.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-116688

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月28日

C 10 C 3/02
D 01 F 9/14

6683-4H
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維用紡糸ビッチの製造方法

⑯ 特 願 昭60-258205

⑰ 出 願 昭60(1985)11月18日

⑱ 発 明 者 鍵 崎 正 己 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑲ 発 明 者 深 尾 隆 久 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑳ 発 明 者 高 倉 秀 男 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

炭素繊維用紡糸ビッチの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 炭素質原料を加熱処理して得られたメソフエーズを含有するビッチを熔融状態で減圧下、強制的に液膜状として展開せしめ、該ビッチ中に含有される軽沸ガス成分を除去することを特徴とする炭素繊維用紡糸ビッチの製造方法。

(2) 減圧が200 torr 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) メソフエーズを含有するビッチを熔融状態で回転平板上に供給することにより強制的に液膜状として展開せしめることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項もしくは第(2)項記載の方法。

(4) 回転平板の回転数が10~5000 r.p.m.であることを特徴とする特許請求の範囲第(3)項記載の方法。

(5) メソフエーズを含有するビッチを熔融状態で回転翼式薄膜化装置に供給することにより強制的に液膜状として展開せしめることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項もしくは第(2)項記載の方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素繊維用紡糸ビッチの製造方法に関するものであり、より詳しくは紡糸性に優れ、かつ高強度及び高弾性率を有する高特性炭素繊維を与える炭素繊維用紡糸ビッチの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

炭素繊維は、比強度、比弾性率が高い材料で、高性能複合材料のファイバー材料として最も注目されており、中でもビッチ系炭素繊維は原料が潤沢である、炭化工程の歩留が大きい、繊維の弾性率が高い、等ポリアクリロニトリル系炭素繊維に比べて様々な利点を持っている。

周知の様に、重質油、タール、ビッチ等の炭

炭素質原料を $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、それら物質中に粒径が数ミクロンから数百ミクロンの、偏光下に光学的異方性を示す小球体が生成する。そして、さらに加熱するとこれらの小球体は成長、合体し、ついには全体が光学的異方性を示す状態となる。この異方性組織は炭素質原料の熱重合反応により生成した平面状高分子芳香族炭化水素が層状に積み重なり、配向したもので、黒鉛結晶構造の前駆体とみなされている。

この様な異方性組織を含む熱処理物は、一般的にはメソフェーズピッチと呼称されている。

かかるメソフェーズピッチを紡糸ピッチとして使用する方法としては、例えば、石油系ピッチを静置条件下で約 $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ で加熱処理し、 $40 \sim 70$ 重量%のメソフェーズを含有するピッチを得て、これを紡糸ピッチとする方法が提案されている(特開昭 $47-17137$ 号)。

しかし、かかる方法により等方質の炭素質原料をメソ化するには長時間を要するので、予め

炭素質原料を十分量の溶媒で処理してその不溶分を得、それを $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で10分以下の短時間加熱処理して、高度に配向され、光学的異方性部分が 75 重量%以上で、キノリン不溶分 25 重量%以下の、所謂、ネオメソフェーズピッチを形成し、これを紡糸ピッチとする方法が提案されている(特開昭 $54-160427$ 号)。

その他、高特性炭素繊維製造用の配向性のよい紡糸ピッチとしては、例えば、コールタールピッチをテトラヒドロキノリン存在下に水浴処理し、次いで、約 450°C で短時間加熱処理して得られる光学的に等方性で 600°C 以上に加熱することによつて異方性になる性質を有するピッチ、所謂、プリメソフェーズピッチ(特開昭 $58-18431$ 号)、或いは、メソフェーズピッチをBirob還元法等により水素化処理して得られる光学的に等方性で外力を加えるとその方向への配向性を示すピッチ、所謂、ドーマントメソフェーズ(特開昭 $57-100186$ 号)

等が提案されている。

この様な紡糸ピッチをノズルを通して熔融紡糸することによりピッチ繊維を得ることができる。次いで、このピッチ繊維を不融化、炭化、さらに場合により黒鉛化することによつてピッチ系の高特性炭素繊維を得ることができる。(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これら各種メソフェーズが如何なる態様であれ、従来の紡糸ピッチには、加熱処理時に発生するもの等の低沸点成分、あるいは加熱処理時の雰囲気気体である窒素等の軽沸ガス成分が含有されており、かかる軽沸ガス成分を含有したピッチを熔融紡糸、不融化、炭化して炭素繊維を製造すると、安定した紡糸状態が維持できないこととはもとより、得られた繊維が糸切れ、ケバ立ち等の問題が生じ易いので今一つ、高特性の製品となり得ない傾向を示す。しかして一方、紡糸ピッチから紡糸性や繊維特性を低劣化させずに低沸点成分を除去する効果的な手段が未だに提案されていない状況にある。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者等はかかる問題点を解決すべく鋭意検討を行なつた結果、ピッチを紡糸装置に供給する前の段階で減圧下強制的に液膜状として展開することによりピッチ中に含有された軽沸ガス成分が効率よく除去できることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は加熱処理等にピッチ中に混入される軽沸ガス成分を効率よく除去し、紡糸性に優れ、かつ高強度及び高弾性率を有するピッチ系炭素繊維を与える炭素繊維用紡糸ピッチの製造方法を提供するものである。

そしてその目的は炭素質原料を加熱処理して得られたメソフェーズを含有する炭素繊維用紡糸ピッチを熔融状態で減圧下、強制的に液膜状として展開せしめ、該ピッチ中に含有される軽沸ガス成分を除去することにより容易に達成される。

以下、本発明を詳しく説明するに、本発明のピッチとしては配向しやすい分子種が形成され

であり、光学的に異方性のビッチを与えるものであれば特に制限はなく、前述のような従来の種々のものを使用することができる。

しかし、それほど高度の比強度及び比弾性率が要求されない場合は、アモルファスビッチを用いることもできる。これらのビッチを得るための炭素質原料としては、例えば、石炭系のコールタール、コールタールビッチ、石炭液化物、石油系の重質油、タール、ビッチ等が挙げられる。これらの炭素質原料には通常フリーカーボン、未溶解石炭、灰分などの不純物が含まれているが、これらの不純物は伊通、遠心分離、あるいは溶剤を使用する静置沈降分離などの周知の方法で予め除去しておくことが望ましい。

また、前記炭素質原料を、例えば、加熱処理した後特定溶剤で可溶分を抽出するといった方法、あるいは水素供与性溶剤、水素ガスの存在下に水素処理するといった方法で予備処理を行なつておいても良い。

本発明においては、前記炭素質原料あるいは

状態で減圧下、強制的に液膜状として展開する。ここでメソビッチの粘度を低下させ、流動性を向上させるために溶融状態とするが、あまり高温の溶融状態とすると、ビッチの物性に悪影響を与えるので紡糸温度より $5 \sim 50^\circ\text{C}$ の高い温度、具体的には $335 \sim 400^\circ\text{C}$ で、好ましくは $340 \sim 360^\circ\text{C}$ の溶融状態とするのがよい。

溶融状態のメソビッチは粘性の高い液体であるのでビッチ中に含有された軽沸ガス成分を効率よく除去するためには、減圧下で低沸点成分の除去操作を行なうのがよく、通常 200 torr 以下、好ましくは 100 torr 以下、更に好ましくは 30 torr の減圧下で除去操作を行なうのがよい。本発明では上記の様な条件でビッチを強制的に液膜状として展開せしめることが重要である。

ビッチを強制的に液膜状として展開せしめるには、溶融状態のビッチを傾斜した平板又は壁面を単に重力により流下させるのではなく、ビッチに対して外力を加えて強制的に液膜を形成

予備処理を行なつた炭素質原料を、通常 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で、好ましくは $380 \sim 450^\circ\text{C}$ で、 $2 \text{ 分} \sim 50 \text{ 時間}$ 、好ましくは $5 \text{ 分} \sim 5 \text{ 時間}$ 、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、或いは、吹き込み下に加熱処理することによつて得られる 40% 以上、特に 70% 以上の光学的異方性組織を含むビッチが好適に使用できる。以下、このビッチをメソビッチと略称することがある。

本発明でいうメソビッチの光学的異方性組織割合は、常温下偏光顕微鏡でのビッチ試料中の光学的異方性を示す部分の面積割合として求めた値である。

具体的には、例えばビッチ試料を数 mm 角に粉碎したものを常法に従つて直径約 2 cm の樹脂の表面のほぼ全面に試料片を振込み、表面を研磨後、表面全体をくまなく偏光顕微鏡(100 倍率)下で観察し、試料の全表面積に占める光学的異方性部分の面積の割合を測定することによつて求める。

本発明においては、かかるメソビッチを溶融

するものであつて、具体的には例えば溶融状態のビッチを回転する平板上は供給し、遠心力により該平板上に液膜を形成させるか、あるいはいわゆる薄膜蒸留器として利用される様な筒内に回転するかき取り翼を有した、回転翼式薄膜化装置に供給し、筒内壁を流下するビッチをかき取りながら液膜を形成させればよい。

また、ビッチが液膜状に展開する空間は上記の通り減圧下に維持されるが、必要に応じて不活性気体を流通させてもよい。不活性気体としてはビッチを酸化しない気体であれば特に限定されるものではないが、窒素、アルゴン等を用いるのが好ましい。

ここで第1図は本発明のビッチを回転平板上に供給する場合の実施態様の一例を示す図であるが、1は軽沸ガス成分除去装置、2はビッチ導入管、3は回転平板、4はビッチ導出口、5は軽沸ガス成分排出口をそれぞれ示す。

装置1は減圧下に保持されており、溶融状態のビッチはビッチ導入管2より回転している回

転平板3の中心部付近に供給される。供給されたビッチは遠心力により回転平板上に液膜状に展開され、回転平板3の周辺部より飛沫状になり飛散し、装置1の内壁を流下してビッチ導出口4より系外へ導出される。その際にビッチ中に含有されていた軽沸ガス成分が分離除去され、軽沸ガス成分は真空ポンプ（図示せず）等により軽沸ガス成分排出口5より系外へ排出される。またビッチ導出口4より導出されたビッチは、紡糸用ビッチとしてギアポンプを介して紡糸装置（図示せず）へ供給される。

ここで回転平板3としてはビッチが液膜状に展開されるようなものであればよく、具体的には350〜400℃程度の温度に充分耐えられるようなステンレス鋼、銅、アルミニウム等の金属材料からなる平板であつて、その表面はビッチが液膜状に展開されるように平滑性を有するものが好ましい。

また液膜の膜厚としては軽沸ガス成分が十分に分離除去されるような厚さであればよく、具

点成分を充分、かつ効率的に除去でき、得られた紡糸ビッチは、極めて紡糸性に優れ、かつ高強度及び高弾性率を有する高特性の炭素繊維を与えるものである。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の要旨をこえない限り、本発明は後記実施例に限定されるものではない。

実施例1

450℃に加熱制御されたオートクレーブに、コールタールビッチと石炭系芳香族油を重量比1:1で連続的に供給し、また同時に水素を供給し水素圧力を150 kg/cm²の一定圧に保持した。オートクレーブにおける平均滞留時間を60分として内容物を抽出し、目開き0.5μmの焼結フィルターで濾過して固形物を除去し、更に減圧下蒸留することにより芳香族油を留去し水系ビッチを得た。

水系ビッチに窒素ガスを吹込みながら430℃で1.40分間加熱処理することにより光学的異方性が100%であるメソフェーズビッチを

体的には5mm以下、好ましくは2mm以下がよい。

回転平板3の回転度は上記液膜の膜厚となるようにビッチの粘度、流下量等を考慮して決定されるが、通常10〜5000 r.p.m.、好ましくは100〜1000 r.p.m.程度であればよい。

なお、ビッチ導入口を複数個設けて回転平板3の異なる位置にビッチを供給してもよい。また回転平板3は必要に応じて数段設けてそれぞれの段にビッチを供給するようにしてもよく、（第2図参照）上段で処理したビッチを再度下段で処理する二段階以上の繰返し処理をしてもよい。このように軽沸ガス成分を除去したビッチは紡糸装置に供給され、溶融紡糸されてビッチ繊維を形成し、公知の方法により不融化处理及び炭化处理し、さらに必要に応じて黒鉛化处理することにより高特性のビッチ系炭素繊維が製造される。

(効果)

本発明によれば、紡糸ビッチ中に含有される主としてビッチの加熱処理の際に発生する低沸

得た。

メソフェーズビッチを370℃に保持し、これをギアポンプにより第1図に示すような1枚の回転円板を有する減圧脱泡槽に供給した。円板の回転数を200 r.p.m.、槽内の圧力を10 mm Hgとし、軽沸ガス成分の除去されたビッチを槽下部より抽出した。

抽出したビッチを、ギアポンプで紡糸パックへ圧送し紡糸温度を330℃としてノズル径0.2mm、ノズル孔数500の口金を使用して繊維径10μmのビッチ繊維を溶融紡糸した。

紡糸性は極めて良好であり、24時間連続して安定操業が可能であつた。

実施例2

実施例1において、円板の回転数を100 r.p.m.、槽内の圧力を20 mm Hgとした以外は実施例1と同様にして軽沸ガス成分の除去を行なつた。

引続いて溶融紡糸を行ない、この原紡糸系の引取速度を制御することにより繊維径15μmの

ビッチ繊維を得た。実施例ノと同様に紡糸性は 5 ; 軽沸ガス成分排出口
極めて良好であり、24時間連続して安定操業
が可能であつた。

比較例ノ

出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 長 谷 川 一
(ほかノ名)

実施例ノにおいて、ノソビッチを軽沸ガス成分
の除去処理にかけることなく直接溶融紡糸すべ
く、スピンパックに供給し、以下実施例ノと同
一条件で溶融紡糸を行なつた。

ビッチ繊維(10μ)の気泡破断が激しく、
安定した紡糸操作は不可能であつた。

比較例2

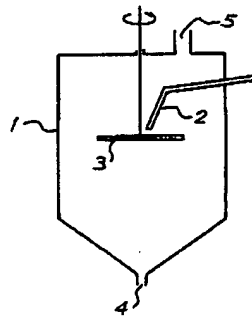
比較例ノにおいて紡出系の引取速度を変える
ことによりビッチ繊維径を20μとしたが、同
様に気泡破断が多く、安定紡糸は不可能であつ
た。

* 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明に用いられる軽
沸ガス成分除去装置の模式的縦断面図である。

1 ; 軽沸ガス成分除去装置 2 ; ビッチ導入管
3 ; 回転平板 4 ; ビッチ導出口

第1図



第2図

